

Rec'd PCT/PTO 21 OCT 2004
PCT / IB 03 / 01555
06.08.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 19 SEP 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 4月 25日

REC'D 19 SEP 2003

WIPO PCT

出願番号
Application Number:

特願2002-123295

[ST.10/C]:

[JP2002-123295]

出願人
Applicant(s):

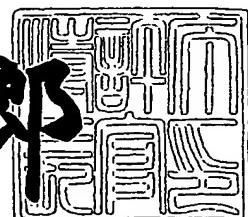
株式会社鈴寅

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3036994

【書類名】 特許願
【整理番号】 465501
【提出日】 平成14年 4月25日
【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿
【国際特許分類】 D06M 11/00
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県蒲郡市浜町36番地 株式会社鈴寅内
 【氏名】 鈴木 政幸
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県蒲郡市浜町36番地 株式会社鈴寅内
 【氏名】 中嶋 英吾
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県蒲郡市浜町36番地 株式会社鈴寅内
 【氏名】 鈴木 敏和
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県蒲郡市浜町36番地 株式会社鈴寅内
 【氏名】 鈴木 隆啓
【特許出願人】
 【識別番号】 591158335
 【氏名又は名称】 株式会社鈴寅
【代理人】
 【識別番号】 100081662
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 吉田 了司
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 062396
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 明細書 1

特2002-123295

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 機能性繊維シート

【特許請求の範囲】

【請求項1】 合成繊維からなる繊維シートの片面または両面が金属酸化物の物理蒸着膜で被覆された機能性繊維シートにおいて、上記の金属酸化物が普通酸化物を主体とし、普通酸化物よりも価数の低い酸化物を少量含有する混合物からなることを特徴とする機能性繊維シート。

【請求項2】 価数の低い酸化物の含有量が金属酸化物全量の0.1～20重量%であり、上記物理蒸着膜の厚みが5～500nmである請求項1記載の機能性繊維シート。

【請求項3】 金属酸化物が酸化チタンであり、その普通酸化物が4価の酸化物であって、価数の低い酸化物が2価または3価の酸化物である請求項1または2に記載の機能性繊維シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、酸化チタンその他の金属酸化物からなる物理蒸着膜で被覆された機能性繊維シートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

合成繊維からなる織物、編物、不織布等の繊維シートの表面に金属または金属酸化物の薄膜を真空蒸着法、イオンビーム法、スパッタリング法等の物理蒸着で形成し、繊維シートに導電性や遮熱性、保温性、防汚性、抗菌性、消臭性等の各種の機能を付与することが知られている。しかし、繊維シートの表面を金属、例えばステンレス、チタン、クロムまたは銅等の蒸着膜で被覆すると、繊維シートの備えていた色彩、模様等が蒸着膜で隠されて金属色を呈し、ファッショニ性の面で多様性に欠けるという問題があった。一方、酸化チタン等の金属酸化物からなる蒸着膜を形成した場合は、該酸化物が酸素を負2価の状態で含む普通酸化物であったため、膜厚を調整することにより、蒸着膜を透明にして色彩や模様等を見

えるようにできる反面、金属蒸着膜に比べて導電性に乏しく、遮熱性にも劣り、かつ生産性が低下するという問題があった。

【0003】

また、可視光透過率を高めながら、紫外線や赤外線を選択的に遮断する蒸着膜として、 TiO_2 、Ag および TiO_2 の3層からなる多層構造の蒸着膜を形成したもののが知られているが、この蒸着膜は繰返し洗濯によって容易に剥離するため、実用的でなく、かつ使用により金属が酸化して特性が劣化する等の問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

この発明は、纖維シートを物理蒸着膜で被覆して得られた機能性纖維シートにおいて、その物理蒸着膜の組成を変更することにより、蒸着膜を透明にして纖維シートの色や模様を見るようにし、しかも蒸着膜に導電性、赤外線遮断性、紫外線遮断性その他の機能性を与えることができ、かつ蒸着時の生産性向上を可能にするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

この発明に係る纖維シートは、合成纖維からなる纖維シートの片面または両面が金属酸化物の物理蒸着膜で被覆された機能性纖維シートにおいて、上記の金属酸化物が普通酸化物を主体とし、普通酸化物よりも価数の低い酸化物を少量含有する混合物からなることを特徴とする。

【0006】

この発明で用いる合成纖維は、通常の編織用に用いられる熱可塑性合成纖維であり、ポリエスチル纖維、ナイロン纖維、アクリル纖維およびポリイミド纖維等が例示される。特にポリエスチル纖維は、含水率が低く、金属や金属酸化物の物理蒸着が容易で、蒸着膜の耐久性に優れる点で好ましい。この合成纖維の形態は、ステープルおよびフィラメントのいずれでもよく、不織布の製造にはステープルまたはフィラメントがそのまま用いられるが、織物や縫物の構成糸として用いる場合は、モノフィラメント糸およびマルチフィラメント糸等のフィラメント糸が

好ましい。

【0007】

この発明では、上記繊維シートの片面または両面に酸化チタン等の金属酸化物からなる薄膜が物理蒸着法、例えば真空蒸着法、イオンビーム法、スパッタリング法等、好ましくはスパッタリング法によって形成される。上記の金属酸化物は、酸素が負2価の状態で含まれる普通酸化物を主体とし、これに普通酸化物よりも価数の低い酸化物（以下、「低酸化物」という）が少量混合される。例えば、チタンの酸化物では、普通酸化物として4価の酸化物 TiO_2 が知られ、低酸化物として2価の酸化物 TiO および3価の酸化物 Ti_2O_3 が知られている。したがって、酸化チタンの蒸着膜は、上記の普通酸化物（4価の酸化物）と低酸化物（2価または3価の酸化物）との混合物で形成される。

【0008】

スパッタリング等の物理蒸着では、微量のアルゴンガスを含む密閉チャンバー内で金属をスパッタ蒸発させながら、チャンバー内に供給される少量の酸素で酸化して繊維シートに吸着させているが、酸素の供給量が普通酸化物の生産に十分な量に達すると、普通酸化物のみが生産されると共に、ターゲット金属の表面が酸化して金属の蒸発量が大幅に低下し、生産性が下落する。

【0009】

これに対して、酸素の供給量が普通酸化物の生産に必要な量よりも不足すると、普通酸化物と共に前記の低酸化物も生産され、これらが混在する形で繊維シートに吸着され、かつターゲット表面が酸化されないため、金属の蒸発量が低下せず、生産性の下落が防止される。したがって、蒸着膜を上記の混合物で形成し、かつ蒸着膜の厚みを調節することにより、その透明度を維持しながら、蒸着膜に導電性や遮熱性その他の機能を与えることができる。なお、上記スパッタリングの際、アルゴンガスおよび酸素と共に微量の窒素ガスを混入することにより、生産性を一層向上することができる。

【0010】

酸素の供給量を、普通酸化物の生産に必要な量よりも少なく設定するには、スパッタリング時の発生プラズマ中を蒸発金属が通る際に発する蒸発金属に特有の光

の明るさ、例えば輝度を測定し、この輝度が一定に保たれるように酸素供給量を調節するのが有利である。例えば、金属がチタンの場合、チタンはスパッタ蒸発してプラズマを通過する際、波長453 nmの可視光を発し、酸素の存在しない場合に蒸発速度も最大になって最も強く輝き、酸素供給量が過剰になると、蒸発速度が最低になって輝きも減少する。したがって、輝度に基づいて酸素供給量を調節することにより、低酸化物の量をコントロールすることができる。なお、輝度そのものではなく、輝度に相関する任意の強度の指標を用いることができる。

【0011】

上記の普通酸化物よりも価数の低い酸化物、すなわち低酸化物の混合率は、全酸化物の0.1～20重量%が好ましく、この混合率が0.1重量%未満では導電性や遮熱性等の機能が得られず、かつ生産性が極端に低下し、反対に20重量%を超えると金属色を呈し、かつ可視光透過率が不十分となり、繊維シートの風合いが失われる。また、上記物理蒸着膜の厚みは5～500 nm、特に30～300 nmが好ましく、5 nm未満では導電性、遮熱性、赤外線カット性、紫外線カット性等の機能が得られず、500 nmを超えると、繊維シートの構成繊維や、色、模様等が見えなくなり、コスト的にも実用化が困難になる。

【0012】

なお、上記物理蒸着膜の透明性は、波長550 nmの可視光透過率で30%以上が好ましく、30%未満では繊維シート表面の色や模様、繊維が見えなくなり、繊維シートとしての風合いが失われる。また、赤外線や紫外線の透過率は、低価の酸化物の混合率で設定されるが、赤外線カットを目的とする場合は、混合率を高めに設定して赤外線透過率を波長1000 nmにおいて70%以下に抑えることが好ましい。また、紫外線カットを目的とする場合は、上記混合率を低めに設定して紫外線透過率を波長400 nmにおいて50%以下に抑えることが好ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】

実施形態1

繊維シートとしてポリエステル繊維のマルチフィラメント糸を経糸、緯糸に用い

た織物を用い、その表面に酸化チタンからなる厚み5～500nm、好ましくは30～300nmの透明被膜をスパッタリングで形成する。

【0014】

図1は、スパッタリング装置の一例を示し、密閉可能なチャンバ10が水平方向の仕切り板11によって下側のスパッタ室12と上側の織物室13とに分けられ、下側のスパッタ室12の中央にチタンからなる平板状のターゲット14が中空のターゲットソース15上に固定され、このターゲットソース15に通される冷水によってターゲット14が下面から冷却される。このターゲット14の上方左右にアノード16が水平に設置され、このアノード16およびターゲット14間に直流電源17によって200～1000Vの直流電圧が印加される。

【0015】

上記アノード13の上方に水冷シリンダ18が水平に、かつ回転自在に設置され、その左上方に纖維シートFの送り出し軸19が、また右上方に纖維シートFの巻取り軸20がそれぞれ水平に、かつ回転自在に設置される。そして、送り出し軸19に巻かれた加工前の纖維シートFが引出され、左上部のガイドローラ21を経て上記水冷シリンダ18に巻回され、右上部のガイドローラ22を経て巻取り軸20に巻き取られる。また、上記のチャンバ10に真空ポンプ23、アルゴンガス供給用ガスボンベ24および酸素ガス供給用ガスボンベ25がそれぞれ接続される。

【0016】

上記の装置において、送り出し軸19、巻取り軸20および水冷シリンダ18を回転し、布帛Fを反時計方向に所定の速度で送りながら水冷シリンダ14で冷却し、布帛Fの表面温度を60°C以下に維持する。一方、真空ポンプ23を駆動してチャンバ10内圧力を 1.3×10^{-3} Pa程度に減圧し、次いでアルゴンガス供給用ガスボンベ24からアルゴンガスを、また酸素ガス供給用ガスボンベ25から酸素をそれぞれ導入してチャンバ10内圧力を 1×10^{-1} Pa程度に調整し、かかるのちスパッタリングを行い、ターゲット14から飛び出したチタンを酸素と反応させて酸化チタンとし、これを上記の纖維シートF上に付着させ、透明な物理蒸着被膜を形成する。

【0017】

このとき、ターゲット14上のプラズマを通る蒸発チタンの輝きを監視しながらスパッタリングを行い、その間、酸素ガス供給用ガスボンベ25からチャンバー10に送られる酸素量を調節することにより、上記蒸発チタンの輝度または輝度に相関する任意の強度指数を、あらかじめ実験で定められた所定のレベルに制御し、これによって酸化チタンを普通酸化物と低酸化物とからなり、低酸化物の混合比率が全酸化物の0.1~20重量%の混合物に形成して纖維シートFに吸着させる。また、纖維シートFの走行速度を調整して上記の酸化チタンからなる物理蒸着被膜の厚さを5~500nmに形成する。

【0018】

上記の実施形態では、チャンバー10に対する酸素供給量を多く設定する程、また輝度を低く設定する程、普通酸化物が増え、低酸化物が減少して物理蒸着膜の透明度が増大する。一方、酸素供給量を少なく設定する程、また輝度（インテンシティ）を高く設定する程、普通酸化物が減少し、低酸化物が増大して物理蒸着膜の透明度が低下し、金属色が強くなる。そして、上記の輝度調整により、可視光透過率を20%以上に保持したまま、赤外線透過率または紫外線透過率を70%以下に抑えることが可能になる。

【0019】

上記の纖維シートとして、ポリエステル纖維のマルチフィラメント糸からなる経編地を用い、その他は上記同様にスパッタリングを行うことにより、導電性と遮熱性を有し、しかも経編地の風合いを備え、可視光透過率が30%以上で、赤外線または紫外線の透過率が70%以下の纖維シートが得られる。

【0020】

また、上記の纖維シートとして、ポリエステルフィラメントからなるスパンボン不織布を用い、その他は上記同様にスパッタリングを行うことにより、導電性と遮熱性を有し、しかもスパンボンド不織布の風合いを備え、可視光透過率が30%以上で、赤外線または紫外線の透過率が70%以下の纖維シートが得られる。

【0021】

実施形態2

図1のスパッタ装置を用い、織物、縞物または不織布等の纖維シートの片面にスパッタリングを施し、上記の物理蒸着膜を形成した後、上記の纖維シートをいったん取り出し、しかるのち表裏を反転して再びスパッタ装置に取付け、しかるのち他面に上記同様のスパッタリングを行い、表裏両面に上記の物理蒸着被膜を有し、可視光透過率が30%以上、赤外線または紫外線の透過率が70%以下で、しかも纖維シートの風合いを備え、その色や柄模様が見え、金属色を有しない纖維シートが得られる。

【0022】

実施形態3

前記の密閉チャンバー内に2組の蒸着装置を並設し、表裏両面に連続してスパッタリングを行って前記の物理蒸着膜を形成する。例えば、密閉チャンバーの中央部左右に第1水冷シリンダーおよび第2水冷シリンダーを並設し、左側の第1水冷シリンダーを反時計方向に、また右側の第2水冷シリンダーを時計方向にそれぞれ回転させ、第1水冷シリンダーの下半部に纖維シートをその裏面が接するよう左側から巻付けてスパッタリングを行い、次いで第2水冷シリンダーの右上に導き、この第2水冷シリンダーの下半部に纖維シートをその表面が接するよう右側から巻き付けてスパッタリングを行う。

【0023】

【実施例】

実施形態1の纖維シートFとして、ポリエステルマルチフィラメント糸を経糸および緯糸に用いた190本タフタを用い、その片面にスパッタリングにより酸化チタンからなる透明な物理蒸着膜を形成した。酸素供給量のコントロールには、独国フォンアルデンヌ社製「デュアルマグネットロンカソードプラズマエミッショングモニター」を用い、金属チタン固有の単色光（波長453nm）をコリメーターで取出して輝度を測定し、酸素供給量がゼロの場合の輝度を100、酸素供給量が過剰の場合の輝度を10とする強度指数（インテンシティ）で上記の輝度を表わし、この強度指数（インテンシティ）を50に設定して試料Aを得た。また、インテンシティを30に設定して試料Bを得た。

【0024】

試料Aおよび試料Bの物理蒸着膜について、その成分をX線光電子分光法で分析した。分析装置として、SSSI社製SSX-100型X線光電子分光装置を用い、X線源として単色化AlK α (100W) を用いて分析したところ、インテンシティ50の試料Aでは、4価の普通酸化物に3価の低酸化物Ti₂O₃が約5%共存していた。また、インテンシティ30の試料Bでは、その蒸着膜がほぼ完全な4価の普通酸化物TiO₂で形成されていた。蒸着膜におけるチタンと酸素の比率は、試料Aが1/2.15、試料Bが1/2.39であった。また、上記の試料AおよびBの外観を比較し、その結果を上記の分析結果と共に下記の表1に示した。

【0025】

【表1】

	試料A	試料B
インテンシティ	50	30
蒸着膜の厚さ(μm)	50	50
外観	無色透明	無色透明
チタン/酸素(atom比)	1/2.15	1/2.39
低価酸化物の共存比	5%	0%

【0026】

上記蒸着膜の導電性および光透過性を測定するため、ポリエチレンテレフタレートからなる厚み50μmの透明なフィルムに前記酸化チタンの蒸着膜を形成した。その際、インテンシティを70、60、50、40、30、20の6段階に変えて試料1～6を作成した。そして、得られた試料1～6について、導電性、波長400～1000nmの光透過率および光反射率をそれぞれ測定した。導電性を表2に、光透過率を図2に、光反射率を図3にそれぞれ示す。

【0027】

【表2】

試料番号	1	2	3	4	5	6
インテンシティ	70	60	50	40	30	20
導電性 (Ω/cm)	8×10^3	1×10^4	7×10^4	4×10^7	-	-

【0028】

上記の表2に示すとおり、導電性を抵抗値で比較した場合、低酸化物を最も多量に含むインテンシティ70の試料1は、抵抗値が最も低く、低酸化物が減少するにしたがい、インテンシティ60の試料2、インテンシティ50の試料3、インテンシティ40の試料4の順に抵抗値が低下し、インテンシティ30の試料5、インテンシティ20の試料6では抵抗値が測定できず、導電性がほとんどゼロであった。

【0029】

また、光透過性は、図2に示すとおり、インテンシティが低い試料4～6は、透過率が高く、透明度が増し、反対にインテンシティが高い試料1～3は、透過率が低下し、外観が金属色を呈する傾向があった。そして、インテンシティ20の試料6は、波長400nmから1000nmの紫外線から赤外線を含む全範囲において透過率が60%以上であった。インテンシティ30の試料5は、波長400nmの紫外線透過率が50%未満となったが、残りの可視光および赤外線では透過率が50～70%であった。インテンシティ40の試料4は、試料3とほぼ同様の傾向を示したが、赤外線の透過率が70%よりも低くなかった。

【0030】

また、インテンシティ50の試料3は、波長550nmの可視光透過率が約50%となり、波長400nmの紫外線が約45%になり、波長1000nmの赤外線が約43%になった。また、インテンシティ60の試料2は、波長400nmの紫外線から波長700nmの可視光までは40～45%の範囲でほぼ等しい透過率となり、700nmを超えると透過率が次第に低下し、波長1000nmの赤外線で約35%になった。また、インテンシティ70の試料1は、波長400

の紫外線から波長1000nmの赤外線にかけて透過率が約37%から30%までなだらかに低下した。なお、上記フィルム自体の光透過率は、波長400nmで約85%、波長550nmで約88%、波長1000nmで約89%で、ごく僅かな右上がり傾向を示した。

【0031】

一方、光反射性は、図3に示すとおり、インテンシティの低い試料4～6では略右下がりに傾斜し、インテンシティの高い試料1～3では略右上がりに傾斜する傾向が認められた。ただし、インテンシティが20の試料6は、可視光域の波長500～600nmで最高の反射率約28%を示し、紫外線側で急激に低下し、赤外線側でなだらかに低下する山形の曲線を描いた。また、インテンシティ30の試料5およびインテンシティ40の試料4は、ほぼ同様に右下がりに傾斜し、波長400nmで反射率が約33%、波長1000nmで反射率が17～19%となった。

【0032】

また、インテンシティが50の試料3は、波長500～600の可視光域で最低の反射率約19%となり、波長400nmおよび1000nmに向かってなだらかに上昇し約22～23%となった。また、インテンシティ60の試料2は、波長550nm以下でほぼ均一な反射率16～17%を示し、波長1000nmの反射率26%までなだらかな上昇を示した。また、インテンシティ70の試料1は、反射率が波長にしたがってほぼ直線状に上昇し、波長400nmで約18%、波長1000nmで約37%であった。なお、フィルム自体の反射率は、波長400～1000nmの全範囲で略11%の一定値を示した。

【0033】

【発明の効果】

上記のとおり、この発明に係る機能性繊維シートは、その物理蒸着膜を構成する金属酸化物が普通酸化物だけでなく、低酸化物を少量含有しているので、この低酸化物の混合量の設定により、蒸着膜の透明性を維持して繊維シートの色や模様を見えるようにし、繊維シートのファッショニ性および風合いを温存しながら、蒸着膜によって導電性や遮熱性、赤外線遮断性、紫外線遮断性、防汚性、抗菌性

および耐蝕性等の機能を与えることができ、しかも生産性も良好であり、耐洗濯性や耐剥離性にも優れる。したがって、上記の機能性繊維シートは、スクリーンメッシュやフィルター等の産業用資材、防虫ネット、ハウスラッピング材、また屋外テント、傘、室内の装飾用壁材、天井材およびインテリア資材等の用途に好適であり、耐蝕性や耐洗濯性にも優れ、ファッショニ性と諸機能を満たすことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施形態1に係るスパッタ装置の断面図である。

【図2】

蒸着膜の光透過率を示すグラフである。

【図3】

蒸着膜の光反射率を示すグラフである。

【符号の説明】

10：チャンバ

14：ターゲット

15：ターゲットソース

16：アノード

17：直流電源

18：水冷シリンド

23：真空ポンプ

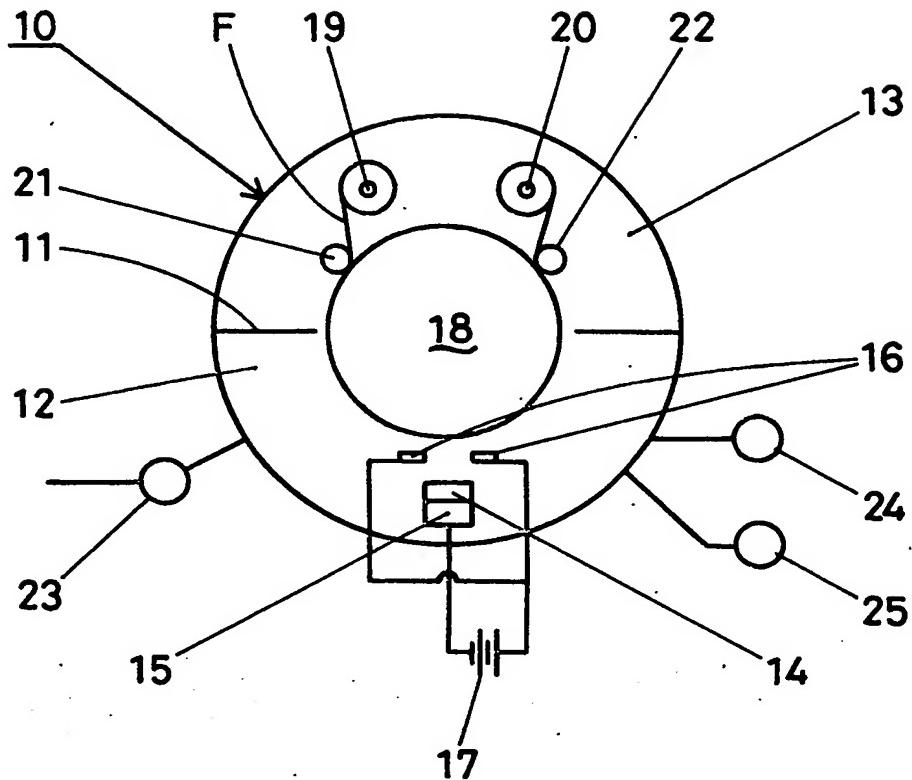
24：アルゴンガス供給用ガスボンベ

25：酸素ガス供給用ガスボンベ

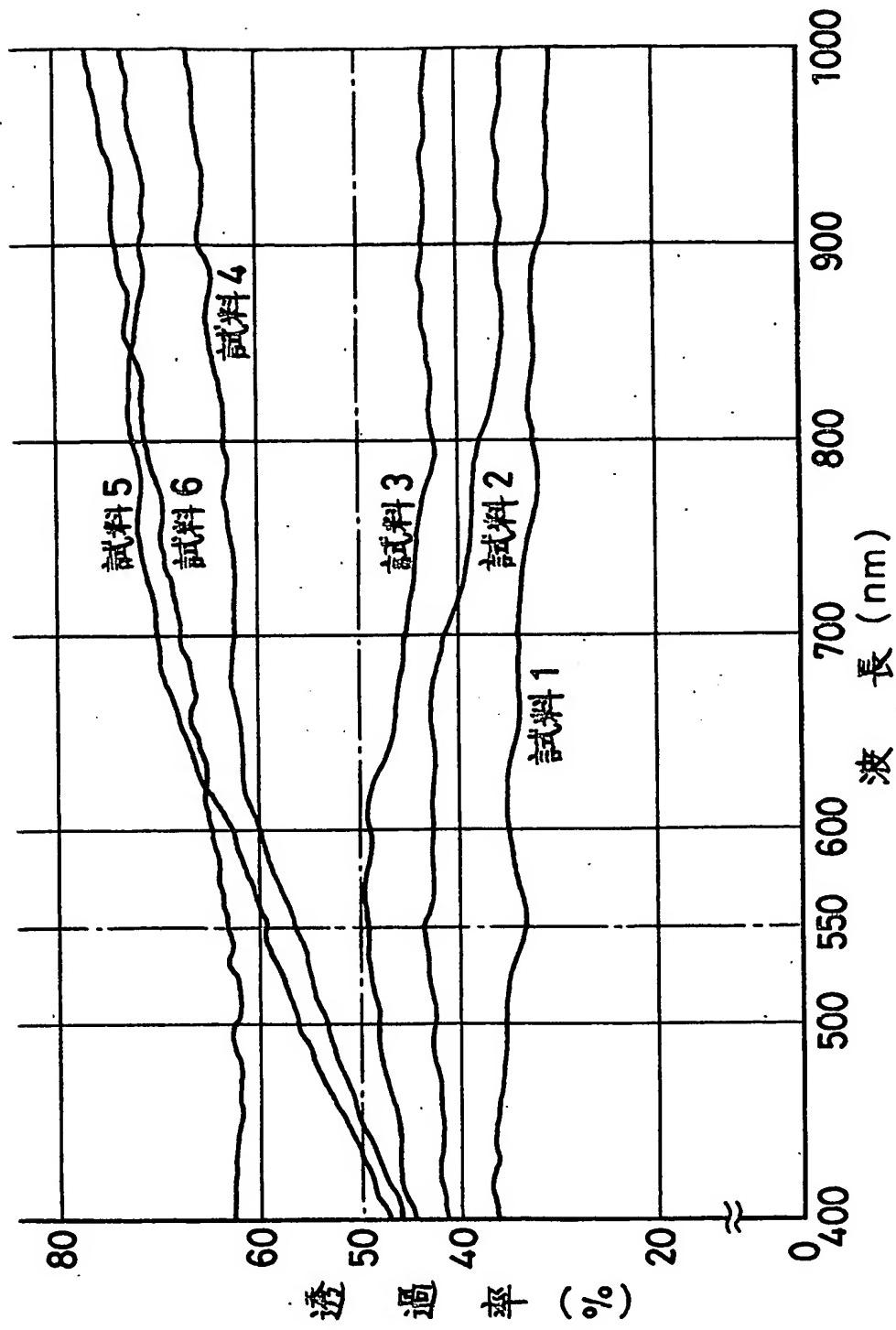
F：繊維シート

【書類名】 図面

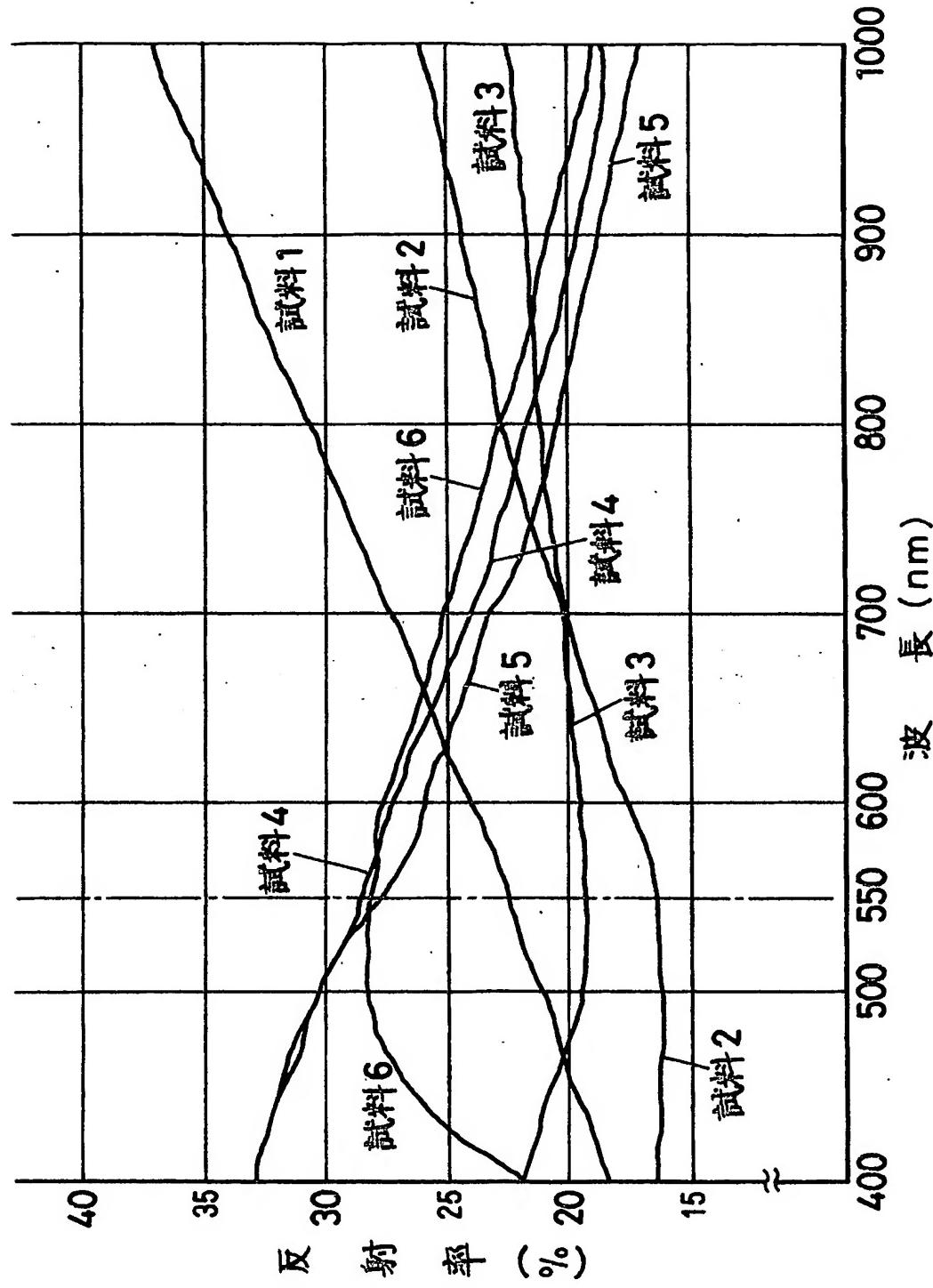
【図1】



【図2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 物理蒸着膜で被覆された纖維シートにおいて、蒸着膜を透明にして纖維シートの色や模様を見るようにし、しかも蒸着膜に導電性を与え、かつ蒸着の生産性を向上し、さらに赤外線や紫外線の選択的遮断を可能にする。

【解決手段】 合成纖維からなる纖維シートの片面または両面が金属酸化物の物理蒸着膜で被覆されりものにおいて、上記の金属酸化物を、普通酸化物を主体とし、普通酸化物よりも価数の低い酸化物を少量含有する混合物とし、この価数の低い酸化物の含有量を金属酸化物全量の0.1～20重量%とし、上記物理蒸着膜の厚みを5～500nmとする。

【選択図】 無し

特2002-123295

出願人履歴情報

識別番号 [591158335]

1. 変更年月日 1994年10月28日
[変更理由] 名称変更
住 所 愛知県蒲郡市浜町36番地
氏 名 株式会社鈴寅

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.